

A

PAT-NO: JP359082946A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59082946 A
TITLE: PRODUCTION OF CATALYST FOR CLEANING UP WASTE GAS
PUBN-DATE: May 14, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TSUCHIYA, KAZUO
YAMAUCHI, SHIN
YONEHARA, KIYOSHI
ONO, TETSUTSUGU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP57191939

APPL-DATE: November 2, 1982

INT-CL (IPC): B01J023/89, B01D053/36

US-CL-CURRENT: 502/304

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce effectively a titled catalyst having high activity by using an aq. soln. dissolving at least one kind of a noble metal element compd., a source for Ce and a source force, and an aq. soln. contg. at least one kind of the other noble metal element compd. as an impregnating liquid.

CONSTITUTION: A catalyst for cleaning up waste gas is prepd. by depositing an iron oxide, Ce oxide and at least 2 kinds of noble metal elements on a refractory carrier consisting essentially of alumina. An aq. soln. A of ammonia is added to an aq. soln. which contains at least one kind of a noble metal element (e.g. Pt, Pd) compd. contg. further a Ce salt of org. acid as a Ce raw material and a water soluble iron salt as an iron raw material, to adjust pH to 6~9, and adding if necessary ammonium salt of org. acid thereto, and an aq. soln. B contg. at least one kind of the other noble element (e.g. Rh) compd. are used as an impregnating liquid for the above-mentioned preparation of the catalyst. Satisfactory activity is thus obtd. even if only a small amt. of one kind of the noble metal is used.

COPYRIGHT: (C)1984, JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—82946

⑬ Int. Cl.³
B 01 J 23/89
// B 01 D 53/36

識別記号
1 0 4

庁内整理番号
6674—4G
A 7404—4D

⑭ 公開 昭和59年(1984)5月14日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑮ 排ガス浄化用触媒の製法

⑯ 特 願 昭57—191939

⑰ 出 願 昭57(1982)11月2日

⑱ 発 明 者 土谷一雄

茨木市丑寅2丁目5—11

⑲ 発 明 者 山内慎

池田市八王寺1丁目7—3

⑲ 発 明 者 米原潔

川西市鶯台2丁目21—5

⑲ 発 明 者 小野哲嗣

尼崎市東園田町4丁目153の1

⑳ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社

大阪市東区高麗橋5丁目1番地

㉑ 代 理 人 山口剛男

明 細 書

1. 発明の名称

排ガス浄化用触媒の製法

2. 特許請求の範囲

- (1) 主としてアルミナよりなる耐火性担体に、鉄酸化物、セリウム酸化物および少なくとも2種の貴金属元素を担持せしめてなる排ガス浄化用触媒の調製に際し、(1)少なくとも1種の貴金属元素化合物を含有し、かつセリウム原料として有機酸セリウム塩を用い、鉄原料として水溶性鉄塩を用い、両者を水に溶解した水溶液にアンモニア水を添加して水溶液のpHを6.0～9.0に調整し、この際必要により有機酸アンモニウム塩を添加してなる水溶液Aと、
(2)その他の少なくとも1種の貴金属元素化合物を含有する水溶液Bとを含ま液として用いることを特徴とする、上記触媒の調製方法。
(3) セリウム原料として酢酸第一セリウムを用いることを特徴とする特許請求の範囲(1)記載の方法。

- (3) 鉄原料として有機酸鉄塩を用いることを特徴とする特許請求の範囲(1)または(2)記載の方法。
(4) 有機酸鉄塩が塩基性酢酸鉄またはクエン酸鉄アンモニウムであることを特徴とする特許請求の範囲(3)記載の方法。
(5) 水溶液Aと水溶液Bとをそれぞれ単独に使用担体の飽和吸水量の0.7～1.3倍の液量にて含浸せしめかつ各含浸工程の前には乾燥ないし焼成により水分を除去せしめることを特徴とする特許請求の範囲(1)、(2)、(3)または(4)記載の方法。
(6) 上記水溶液Aと水溶液Bとを用いるに際し、それぞれの水溶液の液量を、担体の飽和吸水量の0.15～0.85倍の範囲となしかつその合計液量が当該飽和吸水量の0.7～1.3倍になるように調整してそれぞれ単独で含浸せしめ、さらに各含浸工程を連続して行なうことを特徴とする特許請求の範囲(1)、(2)、(3)または(4)記載の方法。
(7) 貴金属元素が白金、パラジウムおよびロジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲(1)、(2)、(3)、

(4)、(5)●●または●記載の方法。

- (8) 貴金属としてロジウムのみを含有する水溶液 B と貴金属として白金および／またはパラジウムを共存せしめてなる水溶液 A とを用いることを特徴とする特許請求の範囲(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)または(7)記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は排ガス浄化用触媒の製法に関する。詳しく述べると本発明は炭化水素（以下 HC とする）、一酸化炭素（以下 CO とする）および窒素酸化物（以下 NO_x とする）を単一反応層にて同時に炭酸ガス、水および窒素に変換せしめ実質的に無害化しうるいわゆる「3 元触媒」の製法に関するもので、とくに内燃機関排ガス浄化用 3 元粒状触媒の調製法に関するものである。

化学工業の各種プラントに応用される公害除去装置や自動車排ガス浄化装置に用いられる粒状触媒（ペレット触媒）の製法には、あらかじめ成型された担体に触媒構成元素を効果的に担持せしめる方法の 1 つとして、すでに多くの含浸法が提案

されてきた。特に上記公害除去用触媒や自動車排ガス浄化触媒は装置の大きさをコンパクトにするため、最少の触媒容量で最大ガス処理を達成できるように高空間速度で活性の高いものが要求されている。

かかる触媒においては、触媒活性成分が充分表面に近い個所に集中的にかつ微細分散状態に担持せしめることが重要であり、このための担持法として多くの提案がなされている。

例えば、特公昭 55-40291 号公報にはアルミナ担体に白金族元素を担持する¹⁾、ノニオン系界面活性剤を用いることや特公昭 56-1936 号公報には塩化白金酸に適量の硝酸を添加して担持する方法が開示されている。

しかしながら、白金族金属が一種類のみよりなる触媒調製法には有効であつても多種成分の場合やこれに卑金属成分が多量用いられる系の触媒の調製法に適用するには含浸工程は白金族元素の担持と卑金属元素の担持とを独立して各々行い、かつその間には焼成による既担持成分の熱分解固定

を行わなければならない、工程が複雑で長いという欠点がある。例えば、米特許第 4,153,579 号明細書に見られる自動車用 3 元触媒の製法はまず硝酸セリウムを担持、焼成後白金（およびパラジウム）担持、焼成、ロジウム担持焼成という長い工程で完成触媒をえている如くである。

そして本発明者はすでに特願昭 56-179819 号において、かかる 3 元触媒の製法として、すぐれて工業的実施を容易にし、かつえられる触媒性能の高水準を達成しうることを明らかにした。すなわち、上記出願において本発明者は、主としてアルミナよりなる耐火性担体に、鉄酸化物、セリウム酸化物および少なくとも 1 種の貴金属元素を担持せしめてなる排ガス浄化用触媒の調製に際し、セリウム原料として有機酸セリウム塩を、また鉄原料として水溶性鉄塩を用い、これら両者を水に溶解した水溶液にアンモニア水を添加して水溶液の pH を 6.0 ～ 9.0 に調整し、この際必要により有機酸アンモニウム塩を添加してなる水溶液 A と、貴金属元素化合物を含有する水溶液 B とを

含浸液として用いることを特徴とする、上記触媒の調製方法を提案し、上記水溶液 A と水溶液 B をそれぞれ単独にまたは混合して含浸担持せしめると、触媒有効成分である鉄、セリウム、白金、パラジウムおよびロジウムが触媒表面より内部へ 300 ミクロンまでの深さに実質的に全て担持せしめることができることを開示したのである。

この方法によると高活性、高耐久性の他にも種々の利点がある。すなわち鉄、セリウムを共に触媒表面から極めて浅い局部、たとえば 200 ないし 250 ミクロンまでの深さ域にのみ担持せしめ、かつ効果的な濃度に上げられるため、原料の使用量が従来法よりも非常に少なくすむという経済的な面と、担体の中心部に鉄、セリウムが担持されないので触媒の比重増加が最小限にすみ暖機性をそこなわないことが挙げられる。すでに述べた中心部の鉄がアルミナと反応を起し強度を損なう危険性もなくなる。そして、鉄原料に硝酸イオンを用いないならば、硝酸根を全く使用しないため、焼成時に有害ガスである NO_x が発生すること

も少なくなり、触媒の工業的調製法として推奨しうる方法ともなる。

本発明は、この方法をさらに推し進め、この方法において貴金属元素の1種がとくに他の貴金属元素にくらべて使用量が少量の場合にも活性が十分に発揮されるよう有効に担持せしめる方法を提案するものであり、とくにロジウムが白金もしくは白金とパラジウムの合計に対し著しく少量の場合、たとえば重量比で $1/8 \sim 1/26$ (天然産出比は $Pt: Pd: Rh = 19: 5.5: 1$ 、すなわち $Rh/(Pt + Pd) = 1/24.5$ である) のような触媒を製造する場合にロジウムのみは担体の有効部すなわち表面の $30 \sim 80$ ミクロンの深さに重点的に担持せしめる方法を開示するものである。

すなわち、本発明は以下の如く特定しうる。

- (1) 主としてアルミナよりなる耐火性担体に、鉄化合物、セリウム化合物および少なくとも2種の貴金属元素を担持せしめてなる排ガス浄化用触媒の調製に際し、(1) 少なくとも1種の貴金属元素化合物を含有しかつセリウム原料として有
- (6) 上記水溶液Aと水溶液Bとを用いるに際し、それぞれの水溶液の液量を、担体の飽和吸水量の $0.15 \sim 0.85$ 倍の範囲となし、かつその合計液量が当該飽和吸水量の $0.7 \sim 1.3$ 倍になるように調整してそれぞれ単独で含浸せしめ、さらに各含浸工程を連続して行なうことを特徴とする上記(1)、(2)、(3)または(4)記載の方法。
- (7) 貴金属元素が白金、パラジウムおよびロジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする上記(1)、(2)、(3)、(4)、(5) ● または (6) ● 記載の方法。
- (8) 貴金属としてロジウムのみを含有する水溶液Bと貴金属として白金および/またはパラジウムを共存せしめてなる水溶液Aとを用いることを特徴とする上記(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6) または (7) 記載の方法。

本発明方法は、上記によつて特定されるが、さらに具体的には以下のごとく説明される。

本発明に使用される有機酸セリウム塩には酢酸第一セリウム、蓚酸セリウム、クエン酸セリウム

機酸セリウム塩を用い、鉄原料として水溶性鉄塩を用い、両者を水に溶解した水溶液にアンモニア水を添加して水溶液のPHを $6.0 \sim 9.0$ に調整し、この際必要により有機酸アンモニウム塩を添加してなる水溶液Aと、(2) その他の少なくとも1種の貴金属元素化合物を含有する水溶液Bとを含浸液として用いることを特徴とする上記触媒の調製方法。

- (2) セリウム原料として酢酸第一セリウムを用いることを特徴とする上記(1)記載の方法。
- (3) 鉄原料として有機酸鉄塩を用いることを特徴とする上記(1)または(2)記載の方法。
- (4) 有機酸鉄塩が塩基性酢酸鉄またはクエン酸鉄アンモニウムであることを特徴とする上記(3)記載の方法。
- (5) 水溶液Aと水溶液Bとをそれぞれ単独に使用担体の飽和吸水量の $0.7 \sim 1.3$ 倍の液量にて含浸せしめかつ各含浸工程の前には乾燥ないし焼成により水分を除去せしめることを特徴とする(1)、(2)、(3)または(4)記載の方法。

等あるが、溶解性から酢酸第一セリウムが最も好ましい。

水溶性鉄塩として本発明に使用できるものは、硝酸第二鉄やモール塩の如き無機鉄塩や、一塩基性酢酸鉄、クエン酸鉄アンモニウム、蓚酸鉄、機酸鉄等の有機酸鉄塩がある。この中で一塩基性酢酸鉄あるいはクエン酸鉄アンモニウムが最も好ましい。

本発明に使用される白金化合物として塩化白金(Ⅲ) (H_2PtCl_6) を使用する場合、これをそのまま使用することは液のPHが $6 \sim 9$ の所で白金を安定して溶解維持せしめることができず不都合である。従つてたとえばアンモニカル白金、ジニトロジアミノ白金の如き白金化合物に変換して用いることが必要となる。

パラジウム化合物としては塩化パラジウム、硝酸パラジウムその他水溶性パラジウム塩を用いることができる。

またロジウム化合物としては塩化ロジウム、硝酸ロジウムその他水溶性ロジウム塩を用いること

ができる。

本発明に使用される担体は粒状担体の場合、その形状は、特定なものに限らない。たとえば球状、円柱状、破砕型不定型いずれも良く、平均粒径は2～7mm程度で充分強度のあるものが選ばれる。

担体材質は主として通常活性アルミナと呼ばれる、ガンマ、シータ、デルタ、擬ガンマ型等のアルミナに一部必要によつてバリウム、ランタン、シリカ、ネオジミウム、ジルコニア等の耐熱性向上剤を含むことができる。

担体の物理特性として見掛比重0.8g/cc以下、好ましくは0.5g/cc以下でBET表面積は25～300m²/g、好ましくは50～200m²/g、平均細孔径60～1000オングストロム、好ましくは50～700オングストロム、全細孔容積0.5cc/g以上のもので、充分な耐摩耗性、耐熱衝撃性を兼ね備えたものが選ばれる。

本発明の好ましい触媒調製法を以下に具体的に記述する。

まず第1に担体の飽和吸水量の0.15～0.85倍

の総量の液量の貴金属元素化合物水溶液B、とくにロジウム塩水溶液を調製し、担体を含浸せしめしばらく静置(室温下5分以上)する。ついで上述した如き水溶液Aを、セリウム、鉄、白金、パラジウムを含有せしめた形で、その液量が上記水溶液Bと合計して飽和吸水量の0.7～1.3倍となる量に調製して含浸し、乾燥後、空气中または水素含有の窒素気流中300～600℃で焼成して完成触媒とする。

本発明の別の触媒の製法としてロジウムを担持する際、担体の飽和吸水量の0.8～1.3倍の液量を用いて含浸担持後、1度乾燥、さらに所望ならば焼成を行つて、次に上記鉄、セリウム、白金、パラジウムを含む水溶液を同じく担体の飽和吸水量の0.8～1.3倍の液量を用いて含浸担持を行い、更に乾燥、焼成により完成触媒をえることもできる。

本発明方法遂行上、留意すべきこととして本発明者らは以下の如き知見をえている。

1. 塩化ロジウムを用いると担体アルミナとの結

合力を生むのにやや時間がかかり、室温ならば5分以上、好ましくは10分以上、最も好ましくは15分以上の静置熟成処理が必要である。

加熱した塩化ロジウム水溶液の使用は必要熟成時間の短縮に効果があり、特に50℃以上好ましくは60℃以上の温度の水溶液の使用の場合熟成時間は5分以内に短縮することが可能である。

2. 硝酸ロジウムを用いると塩化ロジウムの場合に比べて担体アルミナとの結合力を生じせしめることが容易で、熟成処理も5分程度で充分効果が得られる。
3. 上記熟成処理がないかまたは不十分な場合は、後に担持されるFe, Ce, Pt, Pd水溶液の作用でロジウムが担体内部の方に押し込まれ、結果として触媒表面にRhを高濃度で担持することができない。
4. ロジウムを担体に各粒子均一に含浸するには理論的には担体飽和吸水量に近い程良いわけであるが、後段のFe, Ce, Pt, Pdの担持液の溶解度、

粘度に悪影響が出ない最適範囲としてロジウムの液量は、担体飽和吸水量の0.15～0.85倍、好ましくは0.4～0.85倍、最も好ましくは0.6～0.85倍が良い。

また、鉄、セリウム、白金、パラジウム含有水溶液に関しても本発明者等は次の知見をえている。

5. 添加する有機酸のアンモニウム塩は安定剤(バッファー)としてPHの急変を緩和しまた調整後の液の溶解安定性を増大せしめる効果がある。
6. バッファーの量を多くしすぎるとFe, Ce, Pt及びPdは深くまで含浸させる傾向がある。
7. アンモニアを加えてPHを上昇させる際、6以下もしくは6に近い酸性側ではアルカリ性側にあるときとくらべてFe, Ce, Pt及びPdは深くまで含浸される傾向がある。
8. PHが7～8付近でFe, Ce, Pt及びPdの浸透性は最も好ましい深さにコントロールせしめることができる。さらにPH9以上にするとFe,

Ce 溶液は沈澱を生じ含浸せしめることができない。
 なる。

本発明の触媒の製法は、上記 3 元触媒の製法に最適であるが、そのみに限定されるものではない。例えば、貴金属として、白金とパラジウムとを担持せしめた酸化触媒の製造に際し、白金液とパラジウム液を共に担体の飽和吸水量以下でかつ合計が飽和吸水量の 0.7 ~ 1.3 倍になるように配分し引きつづいてもしくは間に担体との結合力を強める熟成を置いて含浸を完結させ、その後乾燥および必要により活性化を行つて触媒を完成することができる。

本発明の 2 回の含浸の間における熟成方法は既述の静置熟成の他に硫化水素ガス、アンモニアガス等の乾燥ガスと接触をさせて行つても良い。

また本発明の応用として、他のプロセス用触媒の製造に利用が可能であり、特に触媒構成元素が 2 種以上で構成成分比が一方が他方に比べて著しく少ない場合に有効である。

本発明に使用される Fe および Ce は使用量が少

なすぎると酸素貯蔵能力が不足し充分な 3 元活性の維持ができず、また反面多すぎると担体の細孔をふさぐ結果から触媒活性をそこなうことになる。

本発明の有用な実施においては Fe, Ce の使用量は完成触媒 1 リットル当り原子グラムで表わして Ce は 0.5 ~ 3.0 g、鉄は 0.5 ~ 2.0 g が選ばれる。Fe と Ce の原子比は 5 : 1 ~ 1 : 5 が良く、好ましくは 3 : 1 ~ 1 : 3 であり、特に高温度に対する安定性を考慮すると 1.5 : 1 ~ 1 : 1.5 が良い。

本発明の触媒表層部近辺の Fe, Ce の担持量を分析する手法として、完成触媒をクロロホルム等の不溶性溶剤中で振とうまもうさせ、その脱離粉体を蛍光 X 線法で分析することにより Fe, Ce の触媒の表層部における濃度を定量分析でき、Fe として 0.3 ~ 5 %、セリウムは 0.5 ~ 1.5 % といった範囲の担持濃度が好ましい。

使用される白金族金属の使用量および白金族元素が複数種使用される場合その相対重量比は、価格、天然産出比を充分考慮して決定される。とくに Rh を用いる時は Pt : Rh の重量比は 10 : 1 ~

1 : 1 が採用される。使用白金族金属の総量は触媒 1 リットル当り 0.1 ~ 3.0 g、好ましくは 0.3 ~ 2.0 g が選ばれる。

本発明の触媒は鉄、セリウムを必須元素としているが、これに加える成分として Ni, Co, Mn 等があり、またセリウムを含む混合希土原料を用いることも可能である。

本発明に使用される担体は粒状担体の場合、その形状は、特定なものに限らない。たとえば球状、円柱状、破砕型不足型いずれも良く、平均粒径は 2 ~ 7 mm 程度で充分強度のあるものが選ばれる。

担体材質は主として通常活性アルミナと呼ばれる、ガンマ、シータ、デルタ、擬ガンマ型等のアルミナに一部必要によつてバリウム、ランタン、シリカ、ネオジミウム、ジルコニア等の耐熱性向上剤を含むことができる。

担体の物理特性として見掛け比重 0.8 g/cc 以下、好ましくは 0.5 g/cc 以下で BET 表面積は 25 ~ 300 m²/g、好ましくは 50 ~ 200 m²/g、平均細孔径 60 ~ 1000 オングストロム、好ましく

は 50 ~ 700 オングストロム、全細孔容積 0.5 cc/g 以上のもので、充分な耐摩耗性、耐熱衝撃性を兼ね備えたものが選ばれる。

以下に実施例を挙げて詳しく述べるが、本発明はこれ等実施例に限定されるものではない。

実施例 1

活性アルミナで 2 ~ 4 mm 直径の球状担体（ローンブーラン社製、BET 表面積 130 m²/g、見掛け比重 0.46 g/cc）8 リットルを内部にプラスチックライニングを施した内径 55 cm の回転ドラムの中に投入した。

ロジウムとして 0.256 グラム相当を含む塩化ロジウムを 2.60 リットルの脱イオン水に溶解した液を耐圧容器に入れ窒素で 0.5 kg/cm² の圧力をかけたスプレーノズルより上記回転ドラム中の担体上に吹きかけ含浸処理を行つた。担体粒子に均一にロジウム液が配分される様子を深く、ドラム回転数とスプレーノズルの大きさが選ばれた。

使用したロジウム液の液量は担体総吸水量の 75 % にあたる。

ロジウム担持された担体は30分間室温で静置熟成を行つた後、次の含浸処理が行われた。

鉄、セリウム、白金およびパラジウムを溶解含有せしめた第2の含浸液の調製に先だち、使用される白金化合物としてアンモニカル白金水溶液を以下の手法で製造した。

すなわち、100g白金／リットル濃度の塩化白金酸(H_2PtCl_6)100ccを三口フラスコに投入し、この中へ10規定アンモニア水、55ccをゆるやかな攪拌のもとに加えオレンジ色の沈澱を生じせしめた。次いでフラスコをマントルヒーターを装着しゆつくりと攪拌をつづけながら70℃まで30分かかつて加温すると、先のオレンジ色沈澱は再溶解し液の色調も黄色に変化した。この白金液はさらに1時間70℃に保ちゆつくり攪拌をつづけて反応を終り、冷却後全液量が250ccになるように脱イオン水を加えた。この溶液のPHはおよそ9.5であり、ここに溶解している白金をアンモニカル白金と呼ぶ。ついで酢酸第一セリウムの一水和塩をセリウムが80g相当含まれる上

りに、また鉄として32g相当含まれるようにクエン酸鉄アンモニウムを0.5リットルの脱イオン水に加え、更に40gの酢酸アンモニウムを加え充分攪拌溶解せしめた。この液に濃アンモニア水を滴下し溶液のPHを7.0まで上昇させた。別途白金として4.32g相当を含むアンモニカル白金水溶液108ccとパラジウムとして1.71g相当を含む硝酸パラジウムの液17ccを用意し、これ等溶液を前記鉄、セリウムを含む溶液に順次混合溶解せしめた後、水を加えて全量を0.87リットルに調整した液を上記ロジウムを担持せしめた担体（シリカ）にふりかけ表面が乾燥するまでドラム内に熱風を吹きかけ含浸を終了せしめた。

この鉄、セリウム、白金、パラジウムを含む液の量は担体総吸水量の25%に相当する。

含浸の終つた担体は次に150℃で2時間乾燥せしめた後、500℃で2時間空気中で焼成し完成触媒とした。

实施例 2

実施例 1 で行つた製法の中で塩化ロジウムを用

いる代りに硝酸ロジウムを用い、またロジウム担持後室温での静置熟成を5分に縮めて次の含浸操作を続けた以外は全く実施例1と同様の方法で触媒をえた。

比較例 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20
 実施例 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20
 成は同じであるが異なる調製方法を用いる触媒を調
 製した。

すなわち、セリウムとして10g相当の酢酸第一セリウムを300ccの脱イオン水にとかし、次いで酢酸アンモニウム5gを添加、次いで4gの鉄を含むクエン酸鉄アンモニウムを投入、攪拌のもとでアンモニア水を加えPHを7.0まで上昇させた。ここで白金として0.54g相当のアンモニカル白金水溶液、0.214gのパラジウムを含む硝酸パラジウム水溶液、0.032gのロジウムを含む塩化ロジウム液を加え、約15分後、沈殿のないことを確認してからアンモニア水を少量加えPHを7.3まで上昇させ、全液量を430ccに調整し、この液を用いて上記1Lの担体を含浸させた。その後150℃で2時間乾燥後、電気炉に移し500℃

で3時間空気中で焼成して完成触媒をえた。

实施例 3

実施例 1 および 2 でえられた触媒 A および B と比較例 1 でえられた触媒 C は実エンジンの排ガスを用いてその耐久性性能の面から評価された。

各触媒はステンレス製多管式反応器に充填され、V型8気筒エンジンの全排ガスが通された。耐久条件は入口ガス温度700~720℃、空間速度300,000HR⁻¹、空燃比は極低化学量比で100時間老化せしめるものであつた。

更に被膜による摩擦劣化も促進させる目的で、使用したガソリンには鉛として0.005グラム/ガロン、リン(P)として0.015グラム/ガロンとなるように有鉛ガソリンおよび潤滑油添加剤が加えられた。

老化の終つた触媒は反応器ごと小型4気筒エンジン(1800cc排気量)EFI型に接続され3元反応性能の評価がなされた。

反応条件は入口ガス温度 550℃、空間速度 80,000 HR⁻¹ であり、触媒入口ガス組成を実際の

第 1 表 (転化率、単位%)

	NOの濃度 A/FでのNO	-0.3 A/Fで のNO	クロスオー バーポイン トでのHC	+0.3 A/Fでの	
				CO	HC
触媒 A	(88)	85	73	95	93
# B	(90)	88	80	95	93
# C	(80)	70	76	94	92

●●●●●

クローズドループ型エンジンの排出ガス特性に類似させるため外部発振器信号により制御された1 Hz、±1.0 A/F 幅の振動ガスを供給し、その平均空燃比を化学当量点を中心に0.3 A/F リッチ側から0.3 A/F リーン側(希薄側)まで変化させ各々の触媒の入口ガスと出口ガスの濃度分析よりその転化率を求めた。

得られた各触媒の空燃比対転化率のグラフで一酸化炭素(CO)転化率曲線と一酸化窒素(NO)転化率曲線の交点をクロスオーバーポイント値とし、またその対応する空燃比での炭化水素(HC)の転化率の高さを性能の基準とすると共に、理論化学当量比より0.3 A/F リッチ(濃厚側)と0.3 A/F リーン(希薄側)の空燃比に対するCO、HC およびNO転化率の高さも加え総合的に評価し上記4種の触媒の3元性能を表にまとめたところ第1表をえた。

実施例4

実施例1および比較例1でえられた触媒AおよびCをBPM法(エレクトロンブローマイクロナリシス)によりその内部方向への鉄とセリウムの濃度分布変化を調べた。

10粒ずつ選ばれたサンプルはポリエステル樹脂中に埋められ、円柱型触媒の中央を通る面で切断し、丸型破断面を出した後、充分平滑な面になるよう研磨した後カーボン蒸着し、これを島津製BMX-7型BPMで分析した。

破断面の円周部から中心を通る直線の上をゆつくり電子ビームをスキャンさせ連続的にロジウム

の特性X線の強度をグラフに書きさせたところ、添付図1および図2がえられた。

図1で明白なように本発明による方法ではロジウムが表層に最も濃度高く以下内部に向つて濃度が減少するパターンであり、表層からおよそ50ミクロンまでの領域に全質的に全てのロジウムが担持されている。一方図2では、ロジウムのX線強度が著しく弱く、また触媒表層から内部200ミクロンまでの領域にわたり存在していると思われる結果を示した。

尚、実施例2でえられた触媒も同様のBPM分析法によりロジウムの担持分布を調べたところ、実施例1でえられた触媒のものと非常に良く似たパターンがえられた。

実施例5

実施例1、実施例2および比較例1でえられた触媒を各々50gとり、平底フラスコに入れ120ccのクロロホルムを各々加えてシェーカーでおおよそ30分振とうさせた。

触媒の摩耗粉で濁ったクロロホルム液を触媒と

分離し蒸発皿でクロロホルムを気化乾固してえられた粉末中のロジウムとを各々蛍光X線法で定量分析した。摩耗粉の重量より各触媒粒が均一にけずれたと仮定して表層から15~20ミクロンが摩耗した計算になった。分析結果は、

触媒	ロジウム
A	1300 ppm
B	1450 "
C	350 "

上の結果はBPMで観察してえた知見と一致し、本発明の触媒はロジウムが効果的に触媒表面に担持されていることがわかる。

実施例6

実施例1の触媒調製法において使用担体を変えた以外は全て同様の方法で触媒を調製した。すなわち、直径2.4mm、平均長さ4mmの円柱状のアルミナ担体(BET表面積110m²/g、見掛け比重0.5g/cc、平均細孔径約150オングストローム、ザ・キヤタリスト社製)8gを取り、これを用いて実施例1のように触媒を調製した。

但し用いた液量は塩化ロジウムの第1液が2.8リットルであり、Fe, Ce, Pt, Pdを含む第2液は0.94リットルであり、各々の液量は担体の総吸水量の各々75, 25%に相当する。

この触媒は、B P M Aで担持分布状態を調べたところ、実施例1とよく似たパターンで約50ミクロンまでに大部分のロジウムが担持されていることが判り、エンジンでの耐久性能も実施例1の触媒に匹敵する良好なものであつた。

実施例7

実施例6で用いたと同じ担体1を用い実施例1と同じ組成、担持量の触媒を次の方法で調製した。すなわち、ロジウム金属として0.05gに相当する塩化ロジウムを含む430ccの水溶液を用いて上記担体を含浸しその後150℃で2時間乾燥した。

次いでセリウムとして10g相当の酢酸第1セリウムの一水和塩を310ccの脱イオン水に溶かし、次いで酢酸アンモニウム5gを添加、次いで鉄として4g相当を含むクエン酸鉄アンモニウム

を投入、攪拌のもとでアンモニア水を加えPHを6.8まで上昇させた。ここで白金として0.54g相当のアンモニカル白金水溶液13.5ccとパラジウムとして0.21g相当の硝酸パラジウム水溶液2.1ccを添加溶解せしめた。その後少量のアンモニア水を加えてPHを7.3まで上昇させた液に水を加えて全液量を430ccに調整してすでにロジウム付担体に含浸担持を行つた。ついで150℃、2時間の乾燥後、500℃で3時間空気中で焼成して触媒を完成した。

この触媒はB P M Aによる担持分布状態測定によると実施例1とよく似たパターンでセリウム、鉄、白金およびパラジウムは表面から200ミクロンまでの深さに担持され、更にロジウムは表面からおよそ40~45ミクロンの深さにほとんど担持されていることが判明した。

実施例8

実施例7の触媒調製法においてロジウムの担持と鉄、セリウム、白金およびパラジウムの担持の順を変えた以外は実施例7と同様な処方で触媒を

調製した。

すなわち、まず鉄、セリウム、白金およびパラジウムを含浸担持後、乾燥、焼成を行つて次いでロジウムを担持し乾燥して触媒を完成せしめた。この触媒はB P M A分析により担持分布測定を行つたところ、実施例7とよく似たパターンであつたが、ロジウムは若干深く表面から55~60ミクロンまでの深さに担持されていることが判明した。

4. 図面の簡単な説明

図1は実施例1によつてえられた触媒のロジウムの担持分布を要わし、図2は比較例1によつてえられた触媒のそれである。

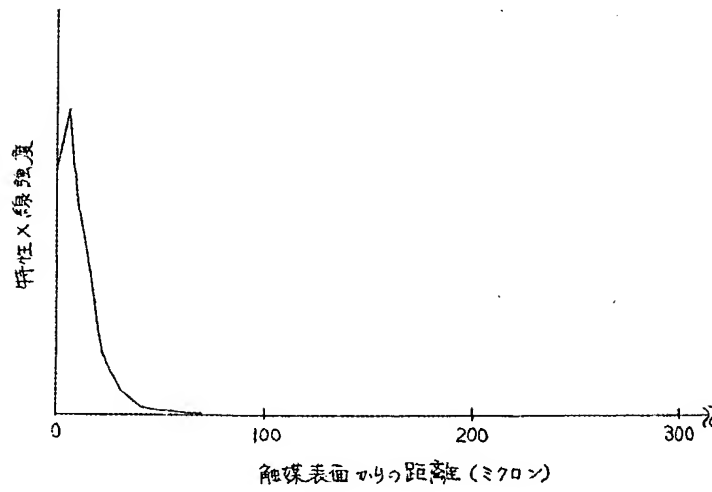
特許出願人

日本触媒化学工業株式会社

代理人

山 口 剛 男

才 1 図



才 2 図

